

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 29 日 (29.09.2005)

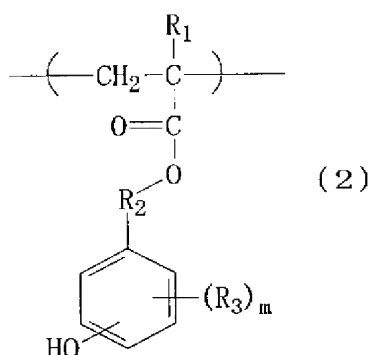
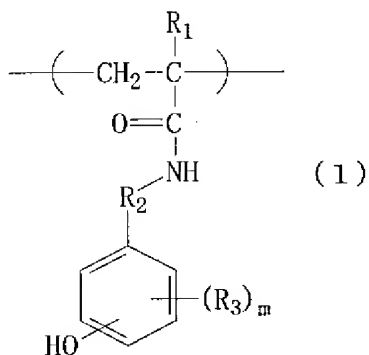
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/091074 A1

- (51) 国際特許分類: **G03F 7/039**, C08F 220/58, G03F 7/033, 7/20, H01L 21/027, 21/60
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005398
- (22) 国際出願日: 2005 年 3 月 24 日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-087520 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西川 耕二 (NISHIKAWA, Kouji) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 岩永 伸一郎 (IWANAGA, Shin-ichiro) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POSITIVELY RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポジ型感放射線性樹脂組成物



(57) Abstract: A production process by which thick deposits, such as bumps or wirings, can be formed by plating with satisfactory precision; a positively radiation-sensitive resin composition which is suitable for use in the production process and is excellent in sensitivity, resolution, etc.; and a transfer film comprising the composition. The positively radiation-sensitive resin composition comprises (A) a polymer having structural units (a) represented by the following general formula (1) and/or (2) and an acid-dissociable functional

group (b), (B) an ingredient which generates an acid upon irradiation with a radiation, and (C) an organic solvent. A positively radiation-sensitive resin film comprising the composition can also be produced.

[続葉有]

WO 2005/091074 A1

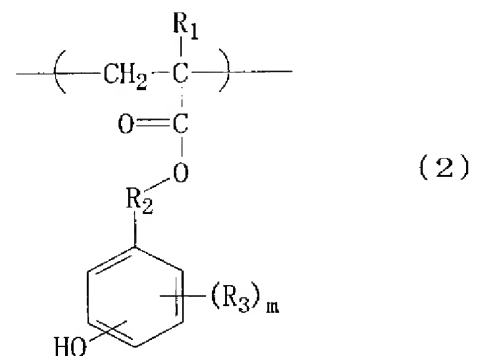
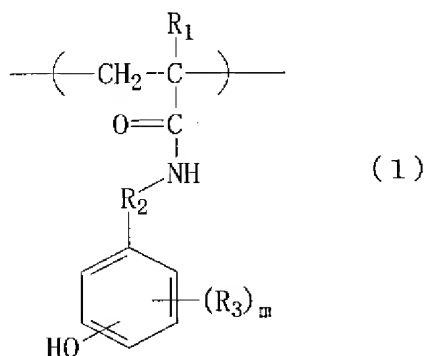


## (57) 要約:

本発明は、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができる製造方法、この製造方法に好適な感度、解像度などに優れるポジ型感放射線性樹脂組成物、および該組成物を用いた転写フィルムを提供することを課題とする。

上記課題の解決手段は、(A) 下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位(a)と酸解離性官能基(b)とを含有する重合体、(B) 放射線の照射により酸を発生する成分、および(C) 有機溶媒、を含有するポジ型感放射線性樹脂組成物および当該組成物を用いたポジ型感放射線性樹脂膜を製造することである。

[化1]



## 明 細 書

## ポジ型感放射線性樹脂組成物

## 技術分野

- [0001] 本発明はメッキ造形物の製造に好適なポジ型感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いた転写フィルム、およびメッキ造形物の製造方法に関する発明である。

## 背景技術

- [0002] 近年、集積回路素子の微細化に伴い、大規模集積回路 (LSI) の高集積化および特定用途に適合させた集積回路 (Application Specific Integrated Circuit: ASIC) への移行が急激に進んでいる。そのため、LSIを電子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が必要とされ、テープオートメーテッドボンディング (TAB) 方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが採用されてきている。このような多ピン薄膜実装法では、接続用端子として、バンプと呼ばれる高さ $10\mu\text{m}$ 以上の突起電極が基板上に高精度に配置されることが必要とされている。
- [0003] このようなバンプは現在、以下のような手順で加工されている。まず、LSI素子が加工されたウェハー上に、導電層となるバリアメタルを積層した後、感放射線性樹脂組成物いわゆるレジストを塗布して乾燥する。次いで、バンプを形成する部分が開口するように、マスクを介して放射線を照射 (以下、「露光」という。) したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅などの電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハーからチップが方形に切り出されて、TABなどのパッケージングやフリップチップなどの実装工程に移っていく。
- [0004] 前述したバンプの一連の加工工程においては、レジストに対して、以下のような特性が要求されている。
- (1)  $20\mu\text{m}$ 以上の均一な厚みの塗膜が形成できること。
  - (2) バンプの狭ピッチ化に対応するために解像性が高いこと。
  - (3) 鋳型となるパターンの側壁が垂直に近く、パターンがマスク寸法に忠実であること。
- 。

- (4) 工程の生産効率を高めるために、高感度で現像性に優れていること。
- (5) メッキ液に対する良好な濡れ性を有していること。
- (6) メッキ時にレジスト成分がメッキ液中に溶出してメッキ液を劣化させることがないこと。
- (7) メッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出さないように、基板に対して高い密着性を有すること。
- (8) メッキ後は、剥離液により容易に剥離されること。

[0005] さらに、得られるメッキ析出物は、(9) 鋳型となるパターンの形状が忠実に転写されていること、およびマスク寸法に忠実であることも必要である。

従来、バンプ加工用レジストとしては、ノボラック樹脂およびナフトキノンジアジド基含有化合物を主成分とするポジ型感放射線性樹脂組成物が用いられてきた(例えば特許文献1参照。)。しかし、上記組成物からなるレジストを現像しても、パターン形状が、基板面からレジスト表面に向かって先細りした、傾斜形状(順テーパ状)となり、垂直な側壁を有するパターンが得られないという問題があった。また、上記組成物からなるレジストの感度が低いため露光時間が長くなり、生産効率が低いという問題点があった。さらに解像度や、厚膜のメッキ析出物のマスク寸法に対する忠実性の点でも十分とはいえなかった。

特許文献1: 特開平10-207067号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

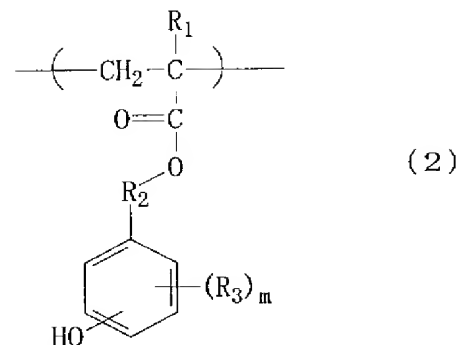
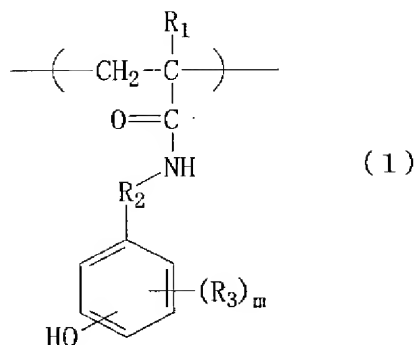
[0006] 本発明は、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができる製造方法、この製造方法に好適な感度、解像度などに優れるポジ型感放射線性樹脂組成物、および該組成物を用いた転写フィルムを提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A) 下記一般式(1) および／または(2) で表される構造単位(a)と酸解離性官能基(b)とを含有する重合体、(B) 放射線の照射により酸を発生する成分、および(C) 有機溶媒を含有することを特徴とする

。

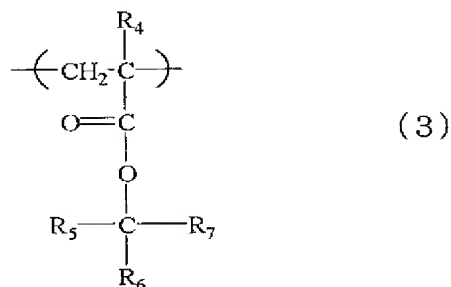
[0008] [化1]



[0009] (式中、 $\text{R}_1$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_2$ は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、 $n$ は0～3の整数である。また $\text{R}_3$ は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$ は0～4の整数である。)

さらに、上記酸解離性官能基(b)が下記一般式(3)で表されることが好ましい。

[0010] [化2]



[0011] (式中、 $\text{R}_4$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{R}_5$ ～ $\text{R}_7$ は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、芳香族基、またはこれら炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を炭化水素基以外の極性基に置換した置換炭化水素基であり、 $\text{R}_5$ ～ $\text{R}_7$ は互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_5$ ～ $\text{R}_7$ のいずれか2つがアルキル基もしくは置換アルキル基である場合は、そのアルキル鎖が相互に結合して、炭素数4～20の脂環式炭化水素基もしくは置換脂環式炭化水素基を形成していてもよい。)

本発明に係る組成物は、メッキ造形物、特にバンプの製造に好適に用いられる。

[0012] 本発明に係る組成物は(A)成分100重量部に対して、(B)成分が0.1～20重量部、ポジ型感光放射線性組成物の全重量100重量部に対して、(C)成分が20～80重

量部含まれることが好ましい。

また、上記樹脂組成物からなる樹脂膜を形成した場合に、樹脂膜の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上となる場合は、上記酸解離性官能基(b)から酸により解離した酸解離物質の1気圧における沸点が $20^{\circ}\text{C}$ 以上であることが好ましい。

[0013] 本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物は、重合体(A)以外のアルカリ可溶性樹脂を含有していてもよい。また、上記組成物は、酸拡散制御剤を含有していてもよい。

本発明に係る転写フィルムは、上記樹脂組成物からなる樹脂膜を有することを特徴とする。また、上記の樹脂膜の膜厚は $20\sim 200\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、  
(1)バリアメタル層を有するウェハー上に、上記ポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、  
(2)上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、  
(3)上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および  
(4)残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

## 発明の効果

[0014] 本発明のポジ型感放射線性組成物は、電解メッキの鋳型となるパターンをマスク寸法に忠実に形成できる。また、この組成物は、電解メッキ段階でも、鋳型となるパターンの形状を正確に転写し、かつマスク寸法に忠実なメッキ造形物を形成でき、しかも感度、解像度などにも優れている。したがって、本発明のポジ型感放射線性組成物は、集積回路素子におけるバンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物の製造に極めて好適に使用することができる。特に、化学式(1)で表される構造単位を有するポジ型感放射線性樹脂組成物は、銅スパッタ基板上での解像性能に優れている。

## 発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明を具体的に説明する。

本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、(A)特定の構造単位(a)と、酸により解離して酸性となる酸解離性官能基(b)とを含有してなる重合体、(B)放射線の照射

により酸を発生する成分、および(C)有機溶媒を含有する組成物である。

本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物は、露光により酸を発生する成分(以下、「酸発生剤」という。)を含有する。そして、露光により酸が発生すると、この酸の触媒作用により、当該ポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜(すなわちレジスト被膜)中で化学反応(例えば極性の変化、化学結合の分解など)が起こり、露光部において現像液に対する溶解性が変化する。本発明のポジ型感放射線性樹脂組成物は、この現象を利用して、電解メッキの鋳型となるパターンを形成するものである。

[0016] このパターンの形成機構をさらに説明すると、次のとおりである。酸発生剤へ露光すると酸が発生する。この酸の触媒作用により、上記ポジ型感放射線性樹脂組成物に含まれる酸解離性官能基が反応して、酸性官能基となるとともに、酸解離物質を生じる。その結果、重合体の露光された部分のアルカリ現像液に対する溶解性が増大する。また、この酸解離性官能基の反応は、露光後に加熱(Post Exposure Bake:以下、「PEB」という。)することにより促進される。この酸解離性官能基の反応によって新たに発生した酸は、別の酸解離性官能基の反応に触媒として作用し、酸解離性官能基の反応と酸の発生が次々と“増幅”されることになる。このような化学増幅作用を利用することにより、所定のパターンが高感度(すなわち低露光量)かつ高解像度で形成される。

[0017] 露光したレジスト膜を現像するために用いるアルカリ現像液は、1種または2種以上のアルカリ性化合物を水などに溶解させることにより調製することができる。なお、アルカリ現像液による現像処理がなされた後は、通常水洗処理が施される。

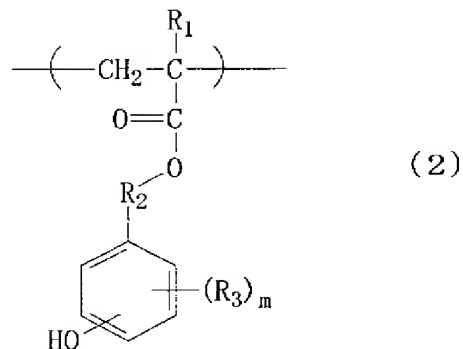
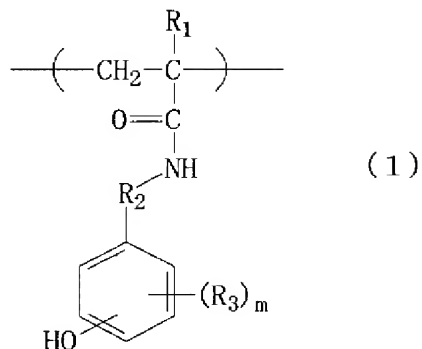
#### 重合体(A)

本発明に用いられる重合体(A)は、以下に記載する一般式(1)および／または(2)で表される構造単位(a)と酸解離性官能基(b)とを含有してなる重合体である。

[0018] 構造単位(a)

重合体(A)は、下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位を有することを特徴とする。

[0019] [化3]



[0020] (式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基であり、R<sub>2</sub>は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、nは0〜3の整数である。またR<sub>3</sub>は炭素数1〜4のアルキル基であり、mは0〜4の整数である。)

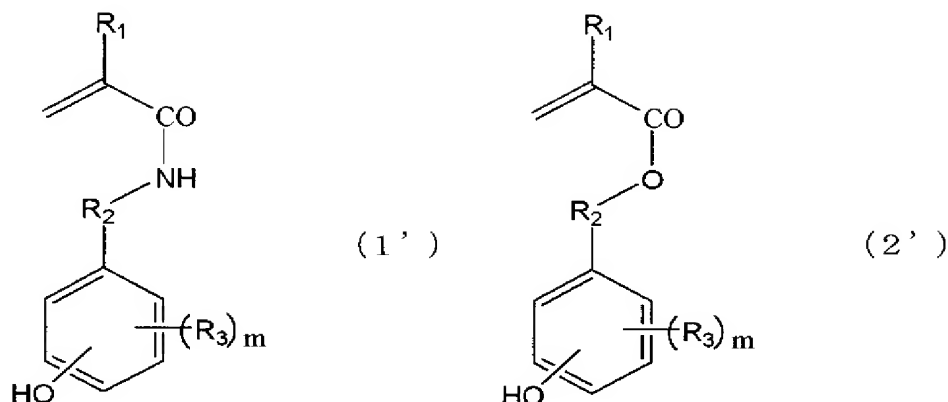
この、上記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位が重合体(A)に含有されることにより、レジストの基板に対する密着性を高め、メッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出すことを防ぐ効果がある。さらにこの構造単位中に含有される置換基の種類および数を調整することにより、フェノール性水酸基の酸性度を変えることができるので、本発明に係る組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が調整できる。

[0021] 単量体(1')および単量体(2')

上記一般式(1)の構造は、例えば、下記一般式で表される単量体(1')を用いて重合体Aを重合することにより得ることができる。また、上記一般式(2)の構造は、例えば、下記一般式で表される単量体(2')を用いて重合体Aを重合することにより得ることができる。



[0022] [化4]



[0023] (式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を示し、R<sub>2</sub>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-で、nは0～3の整数である。またR<sub>3</sub>は炭素数1～4のアルキル基であり、mは0～4の整数である。)

単量体(1')としては、p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、m-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、m-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、p-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、p-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、o-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、o-ヒドロキシベンジルメタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル化合物が挙げられる。

[0024] 単量体(2')としては、p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、o-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、m-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、p-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、3, 5-tertブチル-4-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、o-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類が挙げられる。

[0025] これらの単量体(1')および(2')の中では、p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルアクリルアミド、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルメタクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシベンジルメタクリレートが好ましい。

[0026] 単量体(1')または(2')は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

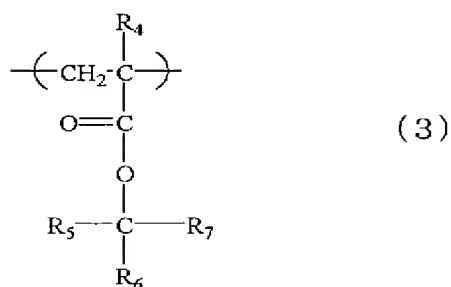
。また、単量体(1')と単量体(2')は組み合わせて用いてもよい。

#### 酸解離性官能基(b)

重合体(A)に含まれる酸解離性官能基(b)は、酸により解離して酸性官能基を生成する限り特に限定されるものではない。この酸解離性官能基(b)としては、例えば、酸により解離してカルボキシル基を生成する官能基や、酸により解離してフェノール性水酸基を生成する官能基が挙げられる。

[0027] これら酸解離性官能基(b)のうちでも、下記の一般式(3)で表されるものが好ましい。

[0028] [化5]

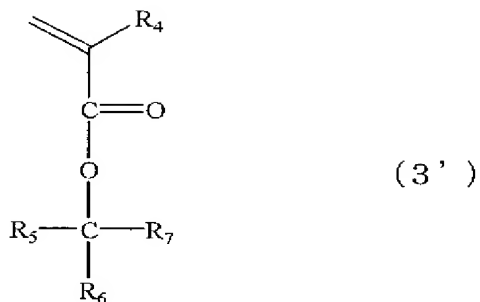


[0029] (式中、 $\text{R}_4$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ は、炭素数1〜4のアルキル基、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基、芳香族基、またはこれら炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を炭化水素基以外の極性基に置換した置換炭化水素基であり、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ は互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ のいずれか2つがアルキル基もしくは置換アルキル基である場合は、そのアルキル鎖が相互に結合して、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基もしくは置換脂環式炭化水素基を形成していてもよい。)

#### 単量体(I)

このような酸解離性官能基(b)を有する重合体は、例えば、酸解離性官能基を有する単量体(I)を用いて重合することにより得ることができる。例えば、上記一般式(3)の構造は、下記一般式で表される単量体(3')を用いて重合体Aを重合することにより得ることができる。

[0030] [化6]



[0031] (式中、 $\text{R}_4$ は水素原子またはメチル基である。 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ は、炭素数1〜4のアルキル基、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基、芳香族基、またはこれら炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を炭化水素基以外の極性基に置換した置換炭化水素基であり、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ は互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ のいずれか2つがアルキル基もしくは置換アルキル基である場合は、そのアルキル鎖が相互に結合して、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基もしくは置換脂環式炭化水素基を形成していてもよい。)

一般式(3')において、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ は、炭素数1〜4のアルキル基、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基、芳香族基、またはこれら炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を炭化水素基以外の極性基に置換した置換炭化水素基である。

[0032] 炭素数1〜4のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。

炭素数4〜20の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基；

アダマンタン、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[6.2.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]ドデカン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンなどの有橋式炭化水素類に由来する基などが挙げられる。また、 $\text{R}_5$ 〜 $\text{R}_7$ のいずれか2つがアルキル基である場合は、そのアルキル鎖が相互に結合して炭素数4〜20の脂環式炭化水素基を形成していてもよいが、この形成される脂環式炭化水素基としては、上記脂環式炭化水素基と同様のものを

挙げることができる。

[0033] 芳香族基としては、例えば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、4-*t*-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、ベンジル基などが挙げられる。

また、置換炭化水素基における、水素原子と置換可能な炭化水素基以外の極性基としては、例えば、クロロ基；ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキソ基（即ち、=O基）；

ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基などのヒドロキシアルキル基；

メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基などの炭素数1～6のアルコキシル基；

シアノ基；

シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～6のシアノアルキル基などが挙げられる。

[0034] このような単量体(3')としては、例えば、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチルプロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-シクロヘキシルプロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチルフェニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート、2-*t*-ブトキシカルボニルメチル(メタ)アクリレート、2-ベンジルオキシカルボニルエチル(メタ)アクリレート、2-メチルアダマンチル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレート、2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0035] また、単量体(I)としては、酸により解離してフェノール性水酸基を生成する単量体を用いることもできる。

例えば、*p*-1-メトキシエトキシスチレン、*p*-1-エトキシエトキシスチレンなどのアセタール基で保護されたヒドロキシスチレン類；*t*-ブトキシスチレン、*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレンなどが挙げられる。

[0036] 重合体(A)の酸解離性官能基(b)は、酸により反応して酸性官能基を生成すると

もに酸解離物質を生成する。例えば、単量体(I)として2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレートを用い酸解離性官能基(b)を重合体Aに導入した場合は、生成する酸解離物質は2-ベンジルプロペンである。

この酸解離物質の1気圧における沸点(以下、単に「沸点」という。)が室温以下の場合、メッキ造形物を製造する際のパターン形状に悪影響を与えるおそれがある。

[0037] 一般に、集積回路素子の回路を形成する場合のように、レジスト被膜の厚さが1〜50  $\mu\text{m}$ 程度であるときには、沸点が20°Cを下回るような酸解離物質であっても、PEBの過程でガス成分としてレジスト被膜中を透過してしまうので、酸解離物質はパターン形状に實際上影響を与えない。一方、バンプなどを製造する場合は、レジスト被膜の厚さを50  $\mu\text{m}$ 以上にしなければならない場合がある。レジスト皮膜の厚さを50  $\mu\text{m}$ 以上にしなければならない場合は、発生したガス成分がレジスト被膜内に滞留して大きな気泡を形成し、現像した際にパターン形状が著しく損なわれるおそれがある。このため、酸解離物質が低沸点、特に沸点が20°C未満の場合は、レジスト被膜の厚さが50  $\mu\text{m}$ を超える用途への使用は困難である。

[0038] したがって、単量体(I)としては、重合体Aから生成する酸解離物質の沸点が20°C以上となるような単量体であることが好ましい。このような単量体としては、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレート、2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレート、2-シクロヘキシルプロピル(メタ)アクリレート、1, 1-ジメチルブチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレートあるいは2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレートが好ましい。1, 1-ジメチル-3-オキソブチル(メタ)アクリレートに由来する酸解離物質は4-メチル-4-ペンテン-2-オンで、その沸点は約130°Cであり、また、2-ベンジルプロピル(メタ)アクリレートに由来する酸解離物質は2-ベンジルプロペンで、その沸点は約170°Cだからである。

[0039] 上記単量体(I)は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

重合体(A)は、さらに、単量体(1')、(2')および(I)以外の共重合可能な単量体(以下、「単量体(II)」という。)を共重合させてもよい。

単量体(II)としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレ

ン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；

1. 3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；

アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル化合物；

アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。

[0040] これら単量体(II)のうち、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0041] 単量体(II)は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸解離性官能基(b)の含有率は本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されるものではない。

また、酸解離性官能基(b)が単量体(I)に由来する場合、重合体(A)に含まれる単量体(I)に由来する単位と、単量体(I)以外の単量体に由来する単位との比率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されないが、単量体(I)に由来する単位と、単量体(1')および(2')に由来する単位および単量体(II)に由来する単位との重量比〔単量体(I)／{単量体(1')＋単量体(2')＋単量体(II)}〕は、通常5／95～95／5、好ましくは10／90～90／10、さらに好ましくは20／80～80／20の範

囲である。

- [0042] 単量体(I)に由来する単位が上記範囲未満である場合は、生成される酸性官能基の割合が低いため、得られる重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、パターン形成が困難になることがある。

重合体(A)は、例えば、単量体(1')および/または(2')と、単量体(I)と必要に応じて単量体(II)とを、直接共重合する方法によって製造することができる。

- [0043] 重合はラジカル重合によって行うことができる。重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤を用いることができる。また、重合方法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、塊状重合法などが挙げられるが、特に溶液重合法が好ましい。

上記ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物や、ベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、t-ブチルペルオキシドなどの有機過酸化物などが挙げられる。

- [0044] また、上記溶液重合法に用いられる溶媒は、使用される単量体成分と反応せず、生成する重合体を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

- [0045] これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

なお、重合体(A)が溶液重合法により製造された場合、得られる重合体溶液をそのままポジ型感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよく、あるいは重合体溶液から重合体(A)を分離してポジ型感放射線性樹脂組成物の調製に供してもよい。

また、重合に際しては、必要に応じて、例えばメルカプタン化合物、ハロゲン炭化水素などの分子量調節剤を使用することができる。

- [0046] 重合体(A)の分子量は、単量体組成、ラジカル重合開始剤、分子量調節剤、重合温度などの重合条件を適切に選択することにより調節することができる。重合体(A)の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、通常、5,000〜300,000、好ましくは7,000〜200,000である。

この場合、重合体(A)のMwが上記範囲にあることにより、樹脂膜の強度およびメッキ耐性が十分であり、重合体の露光後のアルカリ溶解性が優れ、微細パターンの形成も容易である。

- [0047] 本発明において、重合体(A)は単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 酸発生剤(B)

本発明に用いられる感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)は、露光により酸を発生する化合物である。この発生する酸の作用により、重合体(A)中に存在する酸解離性官能基が解離して、例えばカルボキシル基、フェノール性水酸基などの酸性官能基が生成する。その結果、ポジ型感放射線性樹脂組成物から形成された樹脂膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のパターンを形成することができる。

- [0048] 酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物(ただし、チオフェニウム塩化合物を含む。)、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物などを挙げることができる。以下、これらの化合物の例を示す。

オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩などが挙げられる。

- [0049] このオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフル



オロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム*n*-ドデシルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム*p*-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4, 7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが好ましい。

[0050] ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物などが挙げられる。

このハロゲン含有化合物としては、例えば、1, 10-ジブromo-*n*-デカン、1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタンや、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、スチルル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジンなどの(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン誘導体が好ましい。

[0051] ジアゾケトン化合物としては、例えば、1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などが挙げられる。

このジアゾケトン化合物としては、例えば、フェノール類の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化物、フェノール類の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化物などが好ましい。

[0052] スルホン化物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物などが挙げられる。

このスルホン化合物としては、例えば、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタンなどが好ましい。

スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなどが挙げられる。

[0053] このスルホン酸化合物としては、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジル-*p*-トルエンスルホネートなどが好ましい。

スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2. 1. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ビスクロ[2. 1. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミドなどが挙げられる。

[0054] ジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタ

ン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-1, 1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。

[0055] これらの酸発生剤(B)のうち、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどがさらに好ましく、特に、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートが好ましい。

[0056] 本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度、解像性、パターン形状などを確保する観点から、重合体(A) 100重量部に対して、通常、0. 1〜20重量部、好ましくは0. 3〜10重量部である。酸発生剤(B)の使用量が上記範囲にあることにより、感度、解像性、および放射線に対する透明性に優れたレジストが得られるとともに、優れた形状のパターンが得られる。

[0057] 有機溶媒(C)

本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物は、前述した重合体(A)、酸発生剤(B)、後述する他のアルカリ可溶性樹脂(D)、および必要に応じて配合される添加剤を均一に混合する目的で、有機溶媒(C)で希釈することができる。

このような有機溶媒としては、例えば、重合体(A)を製造する溶液重合法について例示した溶媒が使用することができ、それ以外にもジメチルスルホキシド、アセトニルアセトン、イソホロン、炭酸プロピレンなどをが使用できる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0058] 有機溶媒(C)の使用量は、ポジ型感放射線性樹脂組成物の塗布方法、メッキ造形物製造用組成物の用途などを考慮して調整することができる。組成物を均一に混合

させることができれば、使用量は特に限定されないが、ポジ型感放射線性組成物の全重量100重量部に対して、有機溶媒(C)が20〜80重量部含まれていることが好ましく、30〜70重量部含まれることがより好ましい。有機溶媒(C)が上記範囲内にあることにより、組成物を塗布して形成する樹脂膜の厚みを均一にすることができ、また、所望の高バンプの形状も均一にすることができる。

[0059] 他のアルカリ可溶性樹脂

また、本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物には、場合により、重合体(A)以外アルカリ可溶性樹脂(以下、「他のアルカリ可溶性樹脂(D)」という。)を添加することができる。

他のアルカリ可溶性樹脂(D)は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基などの酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

[0060] このようなアルカリ可溶性樹脂を添加することにより、ポジ型感放射線性樹脂組成物から形成した樹脂膜のアルカリ現像液への溶解速度の制御がより容易となるので、現像性をさらに向上することができる。

他のアルカリ可溶性樹脂(D)は、アルカリ現像液に可溶である限り特に限定されない。この樹脂(D)としては、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、p-ビニル安息香酸、p-カルボキシメチルスチレン、p-カルボキシメトキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸などの酸性官能基を有する少なくとも1種の単量体を重合して得られる付加重合系樹脂およびノボラック樹脂に代表される酸性官能基を有する重縮合系樹脂などが挙げられる。

[0061] アルカリ可溶性の付加重合系樹脂は、前記酸性官能基を有する単量体の重合性不飽和結合が開裂した繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、1種以上の他の繰返し単位をさらに含有することもできる。

前記他の繰返し単位としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニト

リル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルアニリン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾールなどが挙げられる。

- [0062] アルカリ可溶性の付加重合系樹脂としては、樹脂膜としたときの放射線の透過性が高く、またドライエッチング耐性にも優れるという観点から、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、p-イソプロペニルフェノールの共重合体が好ましい。

アルカリ可溶性の付加重合系樹脂の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、通常、1,000〜200,000、好ましくは5,000〜50,000である。

- [0063] また、アルカリ可溶性の重縮合系樹脂は、酸性官能基を有する縮合系繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の縮合系繰返し単位をさらに含有することもできる。

このような重縮合系樹脂は、例えば、1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の縮合系繰返し単位を形成しうる重縮合成分と共に、酸性触媒または塩基性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で(共)重縮合することによって製造することができる。

- [0064] 上記フェノール類としては、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノールなどが挙げられる。また上記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどが挙げられる。

- [0065] アルカリ可溶性の重縮合系樹脂の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)で、通常、1,000〜100,000、好ましくは2,000〜50,000である。

これらの他のアルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他のアルカリ可溶性樹脂の使用量は、重合体(A)100重量部に対して、通常、200重量部以下である。

[0066] 酸拡散制御剤

本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物には、酸発生剤(B)から発生する酸の樹脂膜中における拡散を制御し、未露光部における好ましくない化学反応を抑制するために、酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光からPEBまでの引き置き時間の変動によるパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れる。

[0067] 酸拡散制御剤としては、メッキ造形物の製造工程における露光や加熱により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

上記含窒素有機化合物としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、8-オキシキノリン、アクリジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、2, 4, 6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタンなどが挙げられる。これらの含窒素有機化合物のうち、特に2, 4, 6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジンが好ましい。

[0068] 上記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の使用量は、重合体(A) 100重量部当り、通常、15重量部以下、好ましくは0. 001〜10重量部、さらに好ましくは0. 005〜5重量部である。酸拡散制御剤の使用量が上記範囲内にあることにより、感度、現像性、パターン形状および寸法忠実度に優れたレジストが得られる。

[0069] 界面活性剤

また、本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性などを改良するために界面活性剤を添加することができる。

上記界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン $n$ -ノニルフェノールエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどが挙げられる。

- [0070] これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の使用量は、重合体(A) 100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

#### 他の添加剤

さらに、本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物に配合可能な他の添加剤としては、紫外線吸収剤、増感剤、分散剤、可塑剤、保存安定性を高めるための熱重合禁止剤、酸化防止剤などが挙げられる。中でも紫外線吸収剤は、露光時の散乱光の未露光部への回り込みによる光反応を阻止する作用があるために有用である。このような紫外線吸収剤としては、露光に使用される紫外線の波長域で高い吸光係数を有する化合物が好ましい。また、有機顔料も同様の目的に使用することができる。

- [0071] 本発明に係るポジ型感放射線性樹脂組成物は、PEB工程での耐熱性、樹脂膜の現像液に対する濡れ性、基板に対する密着性の点で優れている。特にPEB工程での高い熱耐性は、レジストの解像性に寄与するため非常に重要であり、集積回路素子のバンプまたは配線などのメッキ造形物の製造に好適に使用される。

本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、

- (1) バリアメタル層を有するウェハー上に、上記のポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、
- (2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、
- (3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および
- (4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

[0072] 工程(1)で形成する樹脂膜は、本発明に係る樹脂組成物をウェハー上に塗布して乾燥することにより得ることができる。また、後述する本発明に係る転写フィルムを用いて、転写フィルムから樹脂膜をウェハー上に転写することにより得ることもできる。

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルム上に上記ポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を有する。このような転写フィルムは、支持フィルム上に上記ポジ型感放射線性樹脂組成物を塗布して乾燥することにより作製することができる。上記の組成物を塗布する方法としては、例えば、スピコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アプリケーター法などが挙げられる。また、支持フィルムの材料は、転写フィルムの作製および使用に耐えうる強度を有する限り、特に限定されるものではない。

[0073] 上記転写フィルムは、樹脂膜の厚みを20〜200  $\mu\text{m}$ として用いることができる。本発明に係る転写フィルムは、支持フィルムを剥離して、ポジ型感放射線性樹脂膜とすることができる。上記樹脂膜は、本発明に係る組成物と同様にメッキ造形物の製造に使用することができる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を挙げて本発明の実施の形態をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制約されるものではない。以下において、部および％は、特記しない限り重量基準である。

[0074] 〈重合体(A)の合成〉

#### 〔合成例1〕

p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド20g、p-イソプロペニルフェノール20g、2-ヒドロキシエチルアクリレート20g、イソボロニルアクリレート20g、および2-ベンジル-2-プロピルメタクリレート30gを乳酸エチル150gと混合し、50℃で攪拌し均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングした後、AIBN4gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を70℃に維持して7時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して白色の重合体A1を得た。



## [0075] [合成例2～10]

下記表1の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例1の共重合体A1の合成と同様にして、共重合体A2～10を合成した。また、使用する溶剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに変更した以外は合成例1の共重合体A1の合成と同様にして、共重合体A11～25を合成した。

## [0076] 〈比較用重合体の合成〉

## [合成例11]

p-イソプロペニルフェノール30g、2-ヒドロキシエチルアクリレート20g、および2-ベンジル-2-プロピルアクリレート50gを乳酸エチル150gと混合し均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングした後、AIBN4gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を70℃に維持して7時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して白色の重合体R1を得た。

## [0077] [合成例12および13]

下記表1の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例11の共重合体R1の合成と同様にして、共重合体R2およびR3を合成した。

## 〈重合体(D)の合成〉

## [合成例14]

p-イソプロペニルフェノール30g、2-ヒドロキシエチルアクリレート30g、n-ブチルアクリレート35g、2-メトキシエチルアクリレート5g、およびn-ヘキシル-1, 6-ジメタクリレート1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150gと混合し均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングした後、AIBN4gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を80℃に維持して6時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して白色の重合

体D1を得た。

[0078] [合成例15]

2-ヒドロキシエチルメタクリレート50g、n-ブチルアクリレート40g、およびヘキサヒドロフタル酸2-メタクリオイルオキシエチル10gを乳酸エチル150gと混合し均一溶液とした。この溶液を30分間窒素ガスによりバブリングした後、AIBN4gを添加し、窒素ガスによるバブリングを継続しつつ、反応温度を80℃に維持して6時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した重合体を凝固させた。次いで、重合体をテトラヒドロフランに再溶解した後、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して未反応モノマーを除去し、減圧下50℃で乾燥して白色の重合体D2を得た。この重合体を乳酸エチルに溶解し、濃度50重量%の溶液として使用した。

実施例 1

[0079] 樹脂組成物の調製

重合体(A1)100重量部、酸発生剤(B)4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部、および重合体(D1)20重量部を、有機溶媒(C1)乳酸エチル150重量部、に溶解した後、孔径3  $\mu$ mのテフロン(R)製メンブレンフィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。

[0080] 金スパッタ基板の作製

直径4インチのシリコンウエハ基板上に、クロムを厚さが約500 Åとなるようにスパッタリングした後、その上に金を厚さが1,000 Åとなるようにスパッタリングして、導電層を形成した。以下、この伝導層を形成した基板を「金スパッタ基板」という。

パターンの形成

金スパッタ基板にスピncerを用いて、各樹脂組成物を塗布したのち、ホットプレート上にて、120℃で5分間加熱して、厚さ25  $\mu$ mの樹脂膜を形成した。次いで、パターンマスクを介し、超高圧水銀灯(OSRAM社製HBO、出力1,000W)を用いて、300~1500mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射した。露光量は、照度計((株)オーク製作所製UV-M10(照度計)にプローブUV-35(受光器)をつないだもの)により確認した。露光後、ホットプレート上にて、100℃で5分間PEBを行った。次いで、2.38重

量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、室温で1〜5分間浸漬して現像したのち、流水洗浄し、窒素ブローしてパターンを形成した。以下、このパターンを形成した基板を、「パターンニング基板(A)」という。

[0081] メッキ造形物の形成

パターンニング基板(A)に対して、電解メッキの前処理として、酸素プラズマによるアッシング処理(出力100W、酸素流量100ミリリットル、処理時間1分)を行って、親水化処理を行った。次いで、この基板をシアン金メッキ液(日本エレクトロエンジニアーズ(株)製、商品名テンペレックス401)1リットル中に浸漬し、メッキ浴温度42℃、電流密度0.6A/dm<sup>2</sup>に設定して、約60分間電解メッキを行い、厚さ15〜18μmのバンブ用メッキ造形物を形成した。次いで、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥したのち、室温にて、ジメチルスルホキシドとN,N-ジメチルホルムアミドの混合溶液(重量比=50:50)中に5分間浸漬して、樹脂膜部分を剥離し、さらに基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層をウェットエッチングにより除去することにより、メッキ造形物を有する基板を得た。以下、このメッキ造形物を有する基板を、「メッキ基板(A)」という。

[0082] 評価

(1) 感度

金スパッタ基板に、マスク設計寸法で40μmピッチのパターン(30μm幅抜きパターン/10μm幅残しパターン)を形成したとき、抜きパターンの底部の寸法が30μmになる露光量を最適露光量とし、この最適露光量より評価した。

[0083] (2) 解像度

マスク設計寸法で40μmピッチの2種のパターン(30μm幅抜きパターン/10μm幅残しパターン、32μm幅抜きパターン/8μm幅残しパターン)を別々に形成した2枚のパターンニング基板(A)を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観察し、下記の基準で評価した。

○ : 32μm幅抜きパターン/8μm幅残しパターンが解像できる

△ : 30μm幅抜きパターン/10μm幅残しパターンは解像できるが、32μm幅抜きパターン/8μm幅残しパターンは解像できない。

× : 40  $\mu$  mピッチのパターンが解像できない、または再現性よく解像できない。

[0084] (3)クラック耐性

パターニング基板(A)に対して、前期メッキ造形物の形状と同様にして、バンプ用メッキ造形物を形成したのち、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥した基板(樹脂膜部分を剥離していない基板)を、室温23℃および湿度約45%に保持したクリーンルーム内に放置して、3時間後および24時間後に、光学顕微鏡にて基板表面を観察し、下記の基準で評価した。ここで、「残しパターン」は、レジストパターンに相当するものである。

○ : 24時間後も、残しパターン中にクラックが発生しない

△ : 3時間後は、残しパターン中にクラックが発生しないが、24時間後に、残しパターン中にクラックが発生する。

× : 3時間後に、残しパターン中にクラックが発生する。

[0085] (4)パターンの寸法忠実性

マスク寸法で40  $\mu$  mピッチのパターン(30  $\mu$  m幅抜きパターン/10  $\mu$  m幅残しパターン)を形成したパターニング基板(A)を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、抜きパターンの頂部寸法(Wt)と底部寸法(Wb)を測定して、マスク寸法(30  $\mu$  m)に対するパターンの寸法忠実性を評価した。

[0086] (5)メッキの形状(A)

マスク寸法で40  $\mu$  mピッチのパターン(30  $\mu$  m幅抜きパターン/10  $\mu$  m幅残しパターン)を形成したパターニング基板(A)を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、下記の基準で評価した。

○ : メッキの形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写しており、こぶ状の異常突出は認められない。

× : メッキの形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写せず、こぶ状の異常突出が認められる。

[0087] (6)メッキの形状(B)

マスク寸法で40  $\mu$  mピッチのパターン(30  $\mu$  m幅抜きパターン/10  $\mu$  m幅残しパターン)を形成したパターニング基板(A)を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて

観察し、下記の基準で評価した。

○：メッキ底部の形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写しており、パターン底部にメッキが染み出した形跡が見られない。

×：メッキ底部の形状が、樹脂膜から形成されたパターン形状を忠実に転写せず、パターン底部にメッキが染み出した形跡が見られる。

[0088] (7)メッキの寸法忠実性

マスク寸法で40  $\mu$  mピッチのパターン(30  $\mu$  m幅抜きパターン/10  $\mu$  m幅残しパターン)を形成したパターニング基板(A)にメッキ造形物を形成したメッキ基板(A)を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡にて観察し、メッキ部分の頂部寸法(Wt)と底部寸法(Wb)を測定して、マスク寸法(30  $\mu$  m)に対するメッキの寸法忠実性を評価した。

[0089] 評価結果を表3に示す。

実施例 2

[0090] 表2の実施例2部分に記載する各組成で、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

実施例 3

[0091] 表2の実施例3部分に記載する各組成で、酸拡散制御剤(E) 2, 4, 6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン0.05重量部を重合体(A1) 100重量部に対して添加することを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

実施例 4

[0092] 表2の実施例4部分に記載する各組成で、実施例3と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

実施例 5

[0093] 表2の実施例5部分に記載する各組成で、重合体(A2)を重合体(A1)に代えて用

いることを除き、実施例3と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 6

- [0094] 表2の実施例6部分に記載する各組成で、重合体(D3)ポリビニルメチルエーテル(Mw=50,000:東京化成工業(株)製)を重合体(D1)に代えて用いることを除き、実施例3と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

尚、重合体D3は、濃度50重量%のエタノール溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて、乳酸エチルに溶媒置換して、濃度50重量%の溶液として使用した。

#### 実施例 7

- [0095] 表2の実施例7部分に記載する各組成で、重合体(A2)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 8

- [0096] 表2の実施例8部分に記載する各組成で、重合体(A3)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 9

- [0097] 表2の実施例9部分に記載する各組成で、重合体(A4)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 10

- [0098] 表2の実施例10部分に記載する各組成で、重合体(A5)を重合体(A1)に代えて

用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 11

- [0099] 表2の実施例11部分に記載する各組成で、重合体(A6)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 12

- [0100] 表2の実施例12部分に記載する各組成で、重合体(A7)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 13

- [0101] 表2の実施例13部分に記載する各組成で、重合体(A8)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 14

- [0102] 表2の実施例14部分に記載する各組成で、重合体(A9)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 15

- [0103] 表2の実施例15部分に記載する各組成で、重合体(A10)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

す。

#### 実施例 16

- [0104] 重合体(A11)100重量部、および酸発生剤(B)4, 7-ジ-n-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部を有機溶剤(C2)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150重量部に溶解した後、孔径 $3\mu\text{m}$ のテフロン(R)製メンブレンフィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 17

- [0105] 表2の実施例17部分に記載する各組成で、新たに酸拡散制御剤(E)2, 4, 6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン0.05重量部を重合体(A1)100重量部に対して添加することを除き、実施例16と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 18

- [0106] 表2の実施例18部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 19

- [0107] 表2の実施例19部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 20

- [0108] 表2の実施例20部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 21

- [0109] 表2の実施例21部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製



した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 22

- [0110] 表2の実施例22部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 23

- [0111] 表2の実施例23部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 24

- [0112] 表2の実施例24部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 25

- [0113] 表2の実施例25部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 実施例 26

- [0114] 表2の実施例26部分に記載する各組成で、実施例17と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

#### 〔比較例1〜3〕

表2の比較例1〜3部分に記載する各組成で、重合体(R1)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

## [0115] 〔比較例4〕

表2の比較例4部分に記載する各組成で、重合体(R2)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

## 〔比較例5〕

表2の比較例5部分に記載する各組成で、重合体(R3)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例1と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表3に示す。

## 実施例 27

[0116] 樹脂組成物の調製

重合体(A21)100重量部、および酸発生剤(B)4, 7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート3重量部を有機溶媒(C2)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100重量部に溶解した後、孔径3  $\mu$ mのテフロン(R)製メンブレンフィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。

[0117] 銅スパッタ基板の作製

直径4インチのシリコンウエハ基板上に、TiWを厚さが約1000 Åとなるようにスパッタリングした後、その上に銅を厚さが3,000 Åとなるようにスパッタリングして、導電層を形成した。以下、この伝導層を形成した基板を「銅スパッタ基板」という。

パターンの形成

銅スパッタ基板にスピナーを用いて、各樹脂組成物を塗布した。その後、ホットプレート上で、この銅スパッタ基板を130°C下、10分間加熱をして、厚さ80  $\mu$ mの樹脂膜を形成した。ついで、所定形状のパターンマスクを介し、超高圧水銀灯(OSRAM社製HBO、出力1,000W)を用いて、500~2000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外光を照射した。露光量は、照度計((株)オーク製作所製UV-M10(照度計)にプローブUV-35(受光器)をつないだもの)により確認した。露光後、ホットプレート上で、90°C下、5分間PEBを行った。ついで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶

液を用い、室温で1〜5分間浸漬して現像したのち、流水洗浄し、窒素ブローしてパターンを形成した。以下、このパターンを形成した基板を、「パターンニング基板(B)」という。

[0118] メッキ造形物の形成

パターンニング基板(B)に対して、電解メッキの前処理として、酸素プラズマによるアッシング処理(出力100W、酸素流量100ミリリットル、処理時間1分)を行って、親水化処理を行った。次いで、この基板を銅メッキ液(日本エレクトロエンジニアース(株)製、商品名マイクロファブCu200)1リットル中に浸漬し、メッキ浴温度25℃、電流密度3.0A/dm<sup>2</sup>に設定して、約90分間電解メッキを行い、厚さ約60μmのバンプ用メッキ造形物を形成した。次いで、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥したのち、室温にて、N-メチルピロリドン中に5分間浸漬して、樹脂膜部分を剥離し、さらに基板上のメッキ造形物を形成した領域以外の導電層をウェットエッチングにより除去することにより、メッキ造形物を有する基板を得た。以下、このメッキ造形物を有する基板を「メッキ基板(B)」という。

[0119] 評価

(1)感度

銅スパッタ基板に、マスク設計寸法で75μm×75μmの正方形パターンを形成したとき、抜きパターンの底部の寸法が75μmになる露光量を最適露光量とし、この最適露光量より評価した。露光量3,000mJ/cm<sup>2</sup>以上である場合を「×」とし、以降の評価を中断した。

[0120] (2)解像度

マスク設計寸法で50μm×50μmの正方形パターンを形成した前記パターンニング基板(B)を走査型電子顕微鏡で観察し、正方形パターンの解像の状態で解像度を評価した。レジストの残渣が無く解像されており、かつ側壁の角度が80〜90°である場合を「○」とし、これ以外の場合を「×」とした。

[0121] (3)パターン形状異常

マスク設計寸法で75μm×75μmの正方形パターンを形成した前記パターンニング基板(B)を走査型電子顕微鏡で観察し、パターンの形状異常を評価した。評価は、

基板中心付近の $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の正方形パターンをリファレンスとして、そのパターンから基板両端に各々約2cmの所にあるパターン2点、約4cmの所にあるパターン2点の計5点で行い、パターン側壁の角度がすべて同じである場合を「○」、どれか一つでも異常であるものを「×」とした。

[0122] (4) メッキ液濡れ性

マスク設計寸法で $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の正方形パターンを形成したパターン基板(B)をメッキした前記メッキ基板(B)を光学顕微鏡で観察し、メッキ液に対する濡れ性を評価した。評価は、前記パターンニング基板(B)表面がメッキ液に対して親和性を有し、パターン内部の気泡が完全に抜けることによってメッキの欠陥がおこっていないことを判断基準として行った。メッキ基板(B)内で全くメッキ欠陥がない、あるいは、観察した7000パターン中、5%未満のパターンでしかメッキ欠陥がみられない場合を「○」、観察した7000パターン中、5%以上のパターンでメッキ欠陥が見られる場合を「×」とした。

[0123] (5) メッキ液耐性

メッキ耐性の評価は、マスク設計寸法で $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の正方形パターンを形成したパターン基板(B)をメッキした前記メッキ基板(B)を光学顕微鏡で観察し、剥離後のメッキ形状がレジストパターンを転写していること、つまりバンプ幅がレジストパターンに対し103%以内であること、およびメッキがレジスト開口部より浸み出して析出していないこと、を判断基準として行った。この2つの基準を満たしている場合を「○」、この2つの基準を満たしていない場合を「×」とした。

[0124] 評価結果を表4に示す。

実施例 28

[0125] 表2の実施例28部分に記載する各組成で、新たに添加剤(F) 4, 4'-[1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール [(株) 三宝化学製]10重量部を重合体(A21) 90重量部に対して添加することを除き、実施例27と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターンの形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

実施例 29

- [0126] 表2の実施例29部分に記載する各組成で、実施例28と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

### 実施例 30

- [0127] 表2の実施例30部分に記載する各組成で、実施例28と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

### 実施例 31

- [0128] 表2の実施例31部分に記載する各組成で、実施例28と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

### 実施例 32

- [0129] 表2の実施例32部分に記載する各組成で、実施例28と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

### 実施例 33

- [0130] 表2の実施例33部分に記載する各組成で、実施例28と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

### 〔比較例6〕

表2の比較例6部分に記載する各組成で、重合体(R1)を重合体(A1)に代えて用いることを除き、実施例27と同様に樹脂組成物を調製した。また、実施例27と同様に、パターン形成、メッキ造形物の形成を行い、評価を行った。評価結果を表4に示す。

- [0131] [表1]

表1

共重合体	成分										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	j'
A1	20			20		20	10			30	
A2	15			20		20				45	
A3	10			20		20			50		
A4	5			20		20			55		
A5	20			20		30			30		
A6	20			30		20			30		
A7		20		20		10			50		
A8		15		20		25			40		
A9		10		20		30			40		
A10	20				5	20				55	
A11			40	5		5		20			30
A12			30	5		10		25			30
A13			30	10		5		25			30
A14			40	5		5	20				30
A15			40	5		5		20			30
A16	10		30	5				25			30
A17	10		30	10				20			30
A18	10		20	10				30			30
A19	10		30	5			25				30
A20	10		30	5				25			30
A21	10			30					60		
A22	10			40					50		
A23	10			30		5			55		
A24	10			30		10			50		
A25	20			30		10			40		
R1				30		20			50		
R2				20	5	25			50		
R3				10	10	20	10		50		

- a: p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド
- b: 3,5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジルアクリレート
- c: 4-ヒドロキシフェニルメタクリレート
- d: p-イソプロポベニルフェノール
- e: メタクリル酸
- f: 2-ヒドロキシエチルアクリレート
- g: イソボロニルアクリレート
- h: ベンジルアクリレート
- i: 2-ベンジル-2-プロピルアクリレート
- j: 2-ベンジル-2-プロピルメタクリレート
- j': t-ブチルアクリレート
- j': t-ブチルメタクリレート

[0132] [表2]

	重合体(A) (部)	重合体(D) (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拉散制御剤 (部)	添加剤 (部)	有機溶媒 (部)
実施例1	A1(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例2	A1(100)	D1(30)	B(3)	—		C1(150)
実施例3	A1(100)	D1(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
実施例4	A1(100)	D1(20)	B(3)	E(0.10)		C1(150)
実施例5	A1(100)	D2(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
実施例6	A1(100)	D3(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
実施例7	A2(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例8	A3(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例9	A4(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例10	A5(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例11	A6(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例12	A7(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例13	A8(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例14	A9(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例15	A10(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
実施例16	A11(100)		B(3)			C2(150)
実施例17	A11(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例18	A12(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例19	A13(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例20	A14(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例21	A15(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例22	A16(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例23	A17(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例24	A18(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例25	A19(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例26	A20(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
実施例27	A21(100)		B(3)			C2(150)
実施例28	A21(100)		B(3)		F(10)	C2(150)
実施例29	A21(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
実施例30	A22(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
実施例31	A23(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
実施例32	A24(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
実施例33	A25(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
比較例1	R1(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例2	R1(100)	D1(30)	B(1)	—		C1(150)
比較例3	R1(100)	D2(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例4	R2(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例5	R3(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)

重合体 (D) / D 3 : ポリビニルメチルエーテル

酸発生剤 / B : 4, 7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート

酸拉散制御剤 / E : 2, 4, 6-トリ(2-ピリジル)-s-トリアジン

添加剤 / F : 4, 4'-[1-[4-(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール

有機溶媒 / C 1 : 乳酸エチル, C 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0133] [表3]

	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度	パターンの寸法 忠実性 Wt/Wb (μm)	クラック耐性	メッキ形状		メッキの寸法 忠実性 Wt/Wb (μm)
					A	B	
実施例1	400	○	301 / 29.7	○	○	○	30.8 / 30.5
実施例2	400	○	30.3 / 29.7	○	○	○	31.5 / 30.9
実施例3	500	○	30.4 / 29.5	○	○	○	30.8 / 30.3
実施例4	600	○	31.1 / 29.8	○	○	○	31.4 / 30.2
実施例5	400	○	31.3 / 30.0	○	○	○	31.5 / 30.2
実施例6	400	○	31.5 / 29.4	○	○	○	32.9 / 31.2
実施例7	400	○	30.3 / 29.1	○	○	○	30.5 / 29.6
実施例8	300	○	31.1 / 28.8	○	×	○	31.9 / 29.6
実施例9	300	○	31.4 / 29.4	○	×	○	31.4 / 29.8
実施例10	400	○	30.6 / 29.7	○	○	○	30.4 / 30.4
実施例11	400	○	31.1 / 30.2	○	○	○	31.6 / 30.8
実施例12	1000	○	31.5 / 30.4	○	○	○	31.4 / 31.0
実施例13	1500	○	29.6 / 29.8	○	○	○	30.0 / 30.6
実施例14	2000	○	30.0 / 29.5	○	×	○	31.0 / 30.6
実施例15	1000	△	30.5 / 29.1	○	○	○	30.8 / 30.1
実施例16	250	○	29.5 / 29.9	○	○	○	30.0 / 30.3
実施例17	300	○	29.0 / 30.1	○	○	○	29.8 / 30.4
実施例18	300	○	30.2 / 30.1	○	○	○	30.4 / 30.4
実施例19	350	○	30.6 / 29.8	○	○	○	30.2 / 30.0
実施例20	450	○	31.3 / 29.7	○	○	○	30.8 / 30.0
実施例21	450	○	30.3 / 29.7	○	○	○	30.3 / 29.7
実施例22	500	○	31.0 / 30.5	○	○	○	30.1 / 30.7
実施例23	450	○	29.7 / 29.1	○	○	○	29.1 / 29.8
実施例24	500	○	28.0 / 30.1	○	○	○	28.1 / 30.1
実施例25	600	○	29.1 / 31.1	○	○	○	30.1 / 31.6
実施例26	600	○	30.4 / 31.0	○	○	○	30.4 / 31.0
比較例1	300	○	30.6 / 29.4	○	×	×	31.8 / 31.1
比較例2	300	△	30.6 / 29.2	○	×	×	31.2 / 30.8
比較例3	300	○	31.1 / 30.2	○	×	×	31.2 / 31.8
比較例4	400	○	31.2 / 30.6	△	×	×	32.0 / 31.8
比較例5	500	○	31.4 / 30.6	△	×	×	32.0 / 31.8

[0134] [表4]

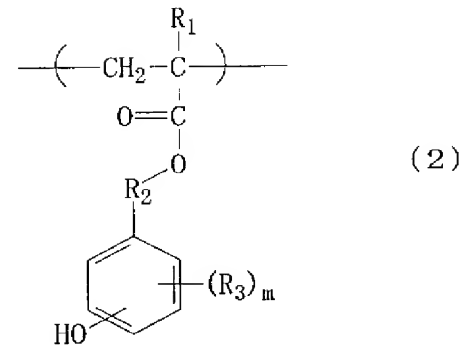
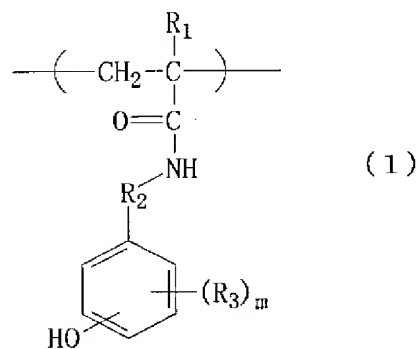


	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度	パターン形状異常	メッキ液濡れ性	メッキ液耐性
実施例27	2,000	○	○	×	○
実施例28	1,800	○	○	×	○
実施例29	1,500	○	○	×	○
実施例30	1,300	○	○	○	○
実施例31	1,000	○	○	○	○
実施例32	800	○	○	○	○
実施例33	1,500	○	○	○	○
比較例6	×	—	—	—	—

## 請求の範囲

- [1] (A) 下記一般式(1)および／または(2)で表される構造単位(a)と、酸解離性官能基(b)とを含有する重合体、  
 (B) 放射線の照射により酸を発生する成分、および  
 (C) 有機溶媒  
 を含有することを特徴とするポジ型感放射線性樹脂組成物。

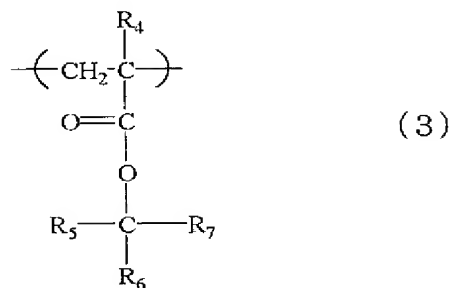
[化1]



(式中、 $\text{R}_1$  は水素原子またはメチル基であり、 $\text{R}_2$  は $-(\text{CH}_2)_n-$ であり、 $n$ は0～3の整数である。また $\text{R}_3$  は炭素数1～4のアルキル基であり、 $m$ は0～4の整数である。)

- [2] 上記酸解離性官能基(b)が下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。

[化2]



(式中、 $\text{R}_4$  は水素原子またはメチル基である。 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$  は、炭素数1～4のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、芳香族基、またはこれら炭化水素基の少なくとも一つの水素原子を炭化水素基以外の極性基に置換した置換炭化水素基であり、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$  は互いに同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$  のいずれか2つがアル

キル基もしくは置換アルキル基である場合は、そのアルキル鎖が相互に結合して、炭素数4〜20の脂環式炭化水素基もしくは置換脂環式炭化水素基を形成していてもよい。)

- [3] 上記ポジ型感放射線性樹脂組成物がメッキ造形物製造用であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [4] 上記メッキ造形物がバンプであることを特徴とする請求項3に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [5] 成分(A) 100重量部に対して、成分(B)が0.1〜20重量部、  
ポジ型感放射線性組成物の全重量100重量部に対して、成分(C)が20〜80重量部含まれることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [6] 上記樹脂組成物が、重合体(A)以外のアルカリ可溶性樹脂を含むことを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [7] 上記樹脂組成物が、酸拡散制御剤を含むことを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [8] 上記成分(B)が、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムパーフルオロ $n$ -オクタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、および4,7-ジ $n$ -ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物。
- [9] 支持フィルム上に、請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を有することを特徴とする転写フィルム。
- [10] 上記樹脂膜の膜厚が20〜100  $\mu$ mであることを特徴とする請求項9に記載の転写フィルム。
- [11] (1)バリアメタル層を有するウェハー上に、請求項1に記載のポジ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、  
(2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、  
(3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、およ

び

(4)残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とするメッキ造形物の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005398

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/039, C08F220/58, G03F7/033, G03F7/20, H01L21/027,  
H01L21/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/039, C08F220/58, G03F7/033, G03F7/20, H01L21/027,  
H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-122283 A (Mitsubishi Electric Corp.), 28 April, 2000 (28.04.00), Claims 8 to 10; Par. Nos. [0071], [0072], [0080] to [0086], [0088], [0091] (Family: none)	1-6 7-10
X A	JP 2001-281863 A (JSR Corp.), 10 October, 2001 (10.10.01), Par. Nos. [0002], [0038], [0040], [0051], [0055] (Family: none)	7-10 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2005 (22.04.05)

Date of mailing of the international search report  
17 May, 2005 (17.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/039, C08F220/58, G03F7/033, G03F7/20, H01L21/027, H01L21/60

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/039, C08F220/58, G03F7/033, G03F7/20, H01L21/027, H01L21/60

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2000-122283 A (三菱電機株式会社) 2000.04.28, 【請求項8】～【請求項10】, 【0071】, 【0072】, 【0080】～【0086】, 【0088】, 【0091】 (ファミリーなし)	1～6 7～10
Y A	J P 2001-281863 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.10.10, 【0002】, 【0038】, 【0040】, 【0051】, 【0055】 (ファミリーなし)	7～10 11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3231